

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 d, 53/02

A 62 d, 3/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

12 e, 3/02

61 b, 1/03

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2 221 031

⑪

Aktenzeichen: P 22 21 031.7-43

⑫

Anmeldetag: 28. April 1972

⑬

Offenlegungstag: 15. November 1973

Ausstellungspriorität: —

⑬

Unionspriorität

⑭

Datum: —

⑮

Land: —

⑯

Aktenzeichen: —

⑰

Bezeichnung:

Adsorptionsmittel

⑱

Zusatz zu: —

⑲

Ausscheidung aus: —

⑳

Anmelder:

Gottfried Reuter GmbH, 2844 Lemförde

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉑

Als Erfinder benannt:

Dosch, Werner, Prof. Dr.; Keller, Hartmut, Dr.;
Poles, Terry, Dr.; Hughes, M. T., Dr.; 6500 Mainz

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

NOT AVAILABLE COPY

NOT AVAILABLE COPY

DT 2 221 031

Patentanwalt
Dr. J. Steffens
8032 Lochham/Mchn., Mozartstr. 24
Tel. (0811) 872551

28. April 1972

Dosch-3

2221031

Gottfried Reuter GmbH
2844 Lemförde

Adsorptionsmittel

Die Erfindung betrifft Adsorptionsmittel, die aktivierte Tonerde und/oder mindestens ein natürliches und/oder synthetisches Alumosilikat- und/oder Aluminiumsilikathydrat und/oder ein anderes Tonmineral als oberflächenaktive Substanz enthalten. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung dieser Adsorptionsmittel und ihre Verwendung zur reversiblen oder irreversiblen Aufnahme von organischen Verbindungen, insbesondere von chemischen Kampfstoffen und Pestiziden oder von Gemischen dieser Substanzen.

Substanzen, die als chemische Kampfstoffe oder als Pestizide verwendet werden, weisen die unterschiedlichsten chemischen Strukturen auf, und sie unterscheiden sich dementsprechend in ihren physikalischen Eigenschaften und toxikologischen Wirkungsweisen. Eine umfassende Systematik dieser Gifte oder ihre Aufteilung in zivile und militärische Wirkstoffe ist nicht möglich. Bestimmte Kampfstoffe, wie die Leste, sind beispielsweise als Pestizide ungeeignet, können aber in der Krebsterapie verwendet werden. Physiologisch aktive

309846/1007

Phosphorsäureester finden sich sowohl unter den chemischen Kampfstoffen als auch unter den zivilen Pestiziden. Andererseits gibt es auch Pestizide, die sowohl als Herbizide als auch für militärische Zerstörungszwecke eingesetzt werden können.

Adsorptionsmittel für organische Verbindungen eignen sich für unterschiedliche Verwendungszwecke. Oberflächenaktive Substanzen, welche Pestizide, d.h. Pflanzenschutzmittel und/oder Schädlingsbekämpfungsmittel, durch physikalische Adsorption binden und am Applikationsort wieder freisetzen, können als Depotsubstanz für diese Pestizide dienen. Adsorptionsmittel, die stabile Adsorptionsbindungen mit beispielsweise chemischen Kampfstoffen eingehen oder die derartige Gifte durch den Adsorptionsvorgang chemisch zerstören, können andererseits unter bestimmten Voraussetzungen als Entgiftungsmittel verwendet werden.

Bei der Verwendung von Adsorptionsmitteln als Depotsubstanz für Pestizide oder Arzneimittel kommt es vor allem darauf an, daß sich die als Trägerstoff dienende oberflächenaktive Depotsubstanz chemisch inert gegenüber dem Wirkstoff verhält, den sie mit befriedigender Kapazität bzw. in der gewünschten Dosierung homogen speichern muß. Die Verwendung so gespeicherter Wirkstoffe anstelle reiner Wirkstoffe kann im Hinblick auf eine verbesserte Aufbringung bzw. eine dosierte Desorption der Gifte unter den Umweltbedingungen am Applikationsort vorteilhaft sein.

Während es also im Falle der Depotsubstanzen darauf ankommt, für einen bestimmten Wirkstoff, z.B. Pestizide, eine geeignete oberflächenaktive Substanz als Trägerstoff zu finden, welche die Eigenschaften der Pestizide optimal und gezielt zur Geltung bringt, sind die Anforderungen bei als Entgiftungsmittel,

insbesondere für chemische Kampfstoffe zu verwendenden Adsorptionsmitteln komplizierterer Natur. Im folgenden wird zunächst die Problematik der Entgiftungsmittel erläutert und anschließend auf das Anwendungsgebiet der Depotsubstanzen eingegangen, obwohl sich natürlich wegen der im Prinzip gleichen chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Adsorption Überschneidungen bei der Beschreibung dieser beiden Anwendungsmöglichkeiten nicht vermeiden lassen.

Die besondere Schwierigkeit bei der Entwicklung von Entgiftungsmitteln für chemische Kampfstoffe liegt in der Verschiedenartigkeit der unschädlich zu machenden physiologisch aktiven Stoffe. Aus der großen Zahl hochtoxischer Verbindungen gelten heute die in Tabelle 1 aufgeführten Wirkstoffe als für den Einsatz als chemische Kampfstoffe besonders geeignet.

Der Schutz gegen Kampfstoffe muß sämtliche möglichen Eintrittspforten dieser Gifte berücksichtigen: Atemtrakt, Schleimhäute und Konjunktiva, Haut, sowie Magen-Darm-Trakt. Gasmasken ermöglichen daher nur einen Teilschutz gegenüber Lössen oder toxischen Phosphorsäureestern, von denen erstere selbst Hautgifte sind und letztere durch die Haut resorbiert werden. Weitere Aufgaben eines wirkungsvollen Entgiftungsmittels sind die Dekontamination von Geräten, Luft und Wasser, sowie die Imprägnierung von Schutzbekleidung.

Da bei einer Anwendung dieser schnell wirkenden chemischen Kampfstoffe kaum genügend Zeit für eine Analyse der verwendeten Gifte zur Verfügung stehen wird, muß ein entsprechendes Entgiftungsmittel eine möglichst universelle Schutzwirkung gegenüber mehreren in Betracht kommenden Kampfstoffarten bzw. Gemischen solcher Stoffe besitzen. Ein universell

2221031

wirksames Entgiftungsmittel soll somit beispielsweise alle in Tabelle 1 aufgeführten Kampfstoffe in verschiedenen Medien, z.B. auf der Haut, in Wasser oder Luft, schnell und wirtschaftlich unwirksam machen, ohne selbst toxisch oder korrosiv zu wirken. Außerdem soll ein solches Entgiftungsmittel alle Anforderungen hinsichtlich Lager-, Luft-, Wasser- und Temperaturbeständigkeit erfüllen. Entgiftungsmittel, die alle diese Anforderungen erfüllen, sind bisher nicht bekannt.

Praktischen Ansprüchen am nächsten kamen bisher Chlorkalk und andere Hypochlorite, die freies Chlor abgeben. Chlor greift zwar unspezifisch sämtliche organischen Gifte an, ein großer Nachteil der oxydierend und im allgemeinen alkalisch reagierenden Chlorpräparate besteht jedoch in ihrer stark hautschädigenden und korrosiven Wirkung und in ihrer mangelhaften Lagerbeständigkeit und Entgiftungsgeschwindigkeit. In bestimmten Fällen erfolgt darüber hinaus anstatt der gewünschten Entgiftung lediglich eine Umwandlung in andere toxische Produkte.

Chloramine, wie Chloramin T, zerstören wirkungsvoll S-Last, sind aber gegen N-Lasten und andere chemische Kampfstoffe unwirksam. Spezifische Entgiftungsmittel für Phosphorsäureester sind Laugen, Metallchelate-Katalysatoren, Hydroxamsäuren und Phenole; sie wirken aber nicht gleichmäßig gegen alle Phosphorsäureester, erzeugen toxische Nebenprodukte oder haben andere Nachteile.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, verbesserte Adsorptionsmittel auf der Basis von aktivierter Tonerde und/oder mindestens einem natürlichen und/oder synthetischen Alumosilikat- und/oder Aluminiumsilikathydrat und/oder anderen Tonmineral als oberflächenaktive Substanz zu schaffen, die eine (rever-

309846/1007

2221031

sible oder irreversible) rasche, vollständige und möglichst universelle Bindung der verschiedensten Chemikalien, insbesondere von chemischen Kampfstoffen und Pestiziden oder von Gemischen dieser Substanzen, gestatten und eine gute Lager-, Luft-, Wasser- und Temperaturbeständigkeit sowie geringe korrosive Wirkung aufweisen. Unter dem Ausdruck "Adsorptionsmittel", wie er hier gebraucht wird, werden solche Substanzen verstanden, die die Wirkstoffe aufgrund reiner Oberflächeneffekte und/oder chemischer Bindungen aufnehmen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man in die genannten oberflächenaktiven Substanzen Protonen und/oder gleiche oder verschiedene Schwermetallkationen einbringt.

Gegenstand der Erfindung sind somit Adsorptionsmittel, die aktivierte Tonerde und/oder mindestens ein natürliches und/oder synthetisches Alumosilikat- und/oder Aluminiumsilikathydrat und/oder anderes Tonmineral als oberflächenaktive Substanz sowie gegebenenfalls übliche Verdünnungsmittel, Lösungsvermittler und/oder sonstige Hilfsstoffe enthalten und die dadurch gekennzeichnet sind, daß die oberflächenaktive Substanz Protonen und/oder gleiche oder verschiedene Schwermetallkationen in eingebauter und/oder adsorbierter Form enthält. Zum Gegenstand der Erfindung gehören ferner Verfahren zur Herstellung dieser Adsorptionsmittel und ihre Verwendung zur reversiblen oder irreversiblen Aufnahme von organischen Verbindungen, insbesondere von chemischen Kampfstoffen und Pestiziden oder deren Gemischen, gegebenenfalls unter Zerstörung dieser Verbindungen.

Zu den erfindungsgemäß bevorzugten oberflächenaktiven Substanzen gehören kationenaustauschfähige Tonmineralien aus

309846/1007

2221031

der Gruppe der Smectite, Beidellite, Vermikulite, Illite und Kaolinite, sowie Hectorit. Aktivierter Tonerde, wie Fasertonerde, wird ebenfalls bevorzugt.

Als Schwermetallkationen werden erfindungsgemäß Ag(I)-, Cu(II)-, Zn(II)-, Cd(II)-, Hg(II)-, Tl(I)-, Sn(II)-, Pb(II)-, Fe(III)-, Co(II)-, Ni(II)-, V(III)-, Cr(III)- und/oder Mn(II)-Kationen bevorzugt. Besonders bevorzugt werden darunter Silber- und Eisenkationen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Adsorptionsmittel sind solche, in denen sowohl Protonen als auch Schwermetallkationen vorliegen. Diese Adsorptionsmittel können entweder mechanische Gemische aus (1) Alumosilikat- oder Aluminiumsilikathydraten oder anderen Tonmineralien in der Protonen-Form (H-Form) und (2) mit Schwermetallkationen, vorzugsweise Ag(I)-Ionen belegten Alumosilikat- oder Aluminiumsilikathydraten oder anderen Tonmineralien sein oder derart aufgebaut sein, daß das Adsorptionsmittel im Innern der Kristallite in der H-Form vorliegt und lediglich die äußere Oberfläche dieser Kristallite mit Schwermetallkationen, vorzugsweise mit Ag(I)-Ionen, belegt ist.

Nach einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung der Adsorptionsmittel in der H-Form erfolgt der Austausch der natürlichen Gegenkationen von Alumosilikat- oder Aluminiumsilikathydraten oder anderen Tonmineralien gegen Protonen durch eine wiederholte Behandlung mit Säurelösungen oder eine Behandlung mit wässrigen Lösungen von Ammoniumsalzen mit anschließender thermischer Behandlung.

Zur Herstellung der Schwermetallkationen enthaltenden Adsorptionsmittel behandelt man die oberflächenaktiven Substanzen mit einer wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung von Salzen der jeweils einzulagernden Schwermetallkationen.

309846/1007

Der Kationengehalt der erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel richtet sich bei den kationenaustauschfähigen Tonen nach deren jeweiligem Austauschvermögen, das beispielsweise bei Montmorilloniten bei 60 bis 110 mval/100 g Ton liegt. Der in die oberflächenaktiven Substanzen eingelagerte Kationenanteil beträgt vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-%. Bei besonders teuren Schwermetallen kann es für manche Anwendungszwecke vorteilhaft sein, in der vorstehend beschriebenen Weise nur die äußeren Oberflächen der Kristallite mit Kationen zu belegen, was durch besonders schonende Reaktionsbedingungen im Rahmen der genannten Methoden möglich ist.

Die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel eignen sich insbesondere als Entgiftungsmittel gegenüber Kampfstoffen oder Pestiziden, vorzugsweise Löstern, Phosphor(on)-säureestern oder Verbindungen vom Typ der BZ-Kampfstoffe, sowie als Depotsubstanz für Pestizide. Im folgenden wird zunächst auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel als Entgiftungsmittel eingegangen.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel können die verschiedensten chemischen Verbindungen, insbesondere Pestizide und die in den Tabellen beschriebenen chemischen Kampfstoffe gebunden werden, wobei der überwiegende Teil der erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel auch spezifisch gegen bestimmte Gifte oder Giftklassen wirkt, beispielsweise gegen Phosphorsäureester. Universelle Entgiftungsmittel, die z.B. gegenüber sämtlichen in Tabelle 1 aufgeführten chemischen Kampfstoffen hochwirksam sind, können dadurch erhalten werden, daß man in Tonmineralien, wie Montmorillonit, in der beschriebenen Weise zunächst die austauschfähigen Gegen-Kationen durch Protonen ersetzt und anschließend bevorzugt nur die äußeren Oberflächen der Kristallite des erhaltenen H-Tons mit Ag(I)-Ionen belegt. Ähnlich günstige Ergebnisse werden mit mechanischen Mischungen von H-Tonen mit

2221031

Ag(I)-belegten Tönen oder mit Ag(I)-belegter aktivierter Tonerde erzielt. Mit Hilfe bestimmter erfindungsgemäßer Adsorptionsmittel ist es auch möglich, Gemische von Kampfstoffen und/oder Pestiziden zu binden.

Die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel können mit Vorteil als Hautentgiftungs- bzw. Hautschutzmittel, zweckmäßig in Form von Sprays, Salben, Pasten oder Emulsionen, die mit Hilfe geeigneter hautfreundlicher Lösungsvermittler erhalten wurden, verwendet werden. Diese Präparate ermöglichen es, daß nicht nur auf der Oberfläche befindlicher, sondern auch bereits in die Haut eingedrungener Kampfstoff vom Entgiftungsmittel erfaßt wird. Für Entgiftungszwecke können die Adsorptionsmittel der Erfindung auch zur Imprägnierung von Schutzbekleidung und zur Dekontamination von Gegenständen aller Art sowie von Wasser und Luft verwendet werden.

Die Entgiftung von Kampfstoffen durch die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel kann in manchen Fällen mit chemischen Umsetzungen verbunden sein, bei denen die Kampfstoffe zu nicht-toxischen Verbindungen abgebaut werden und als solche vom Adsorptionsmittel aufgenommen werden. Das gleiche kann bei anderen organischen Verbindungen, beispielsweise den Pestiziden, eintreten.

Zur Dekontamination der Luft, beispielsweise mittels Filtereinsätzen für Gasmasken u.dgl., eignen sich die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel vorzugsweise in Granulatform. Eine derartige Granulierung kann nach bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise unter Verwendung von Cellulosepräparaten oder anderen Granulierungshilfsmitteln. Die Entgiftungswirkung der erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel ist im Gegensatz zu beispielsweise Aktivkohle von der Molekulargröße der Gifte unabhängig, und die erfindungsgemäßen Filtermassen haben den wesentlichen Vorteil der Unbrennbarkeit.

309846/1007

Wie bereits erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel auch als Depotsubstanzen, insbesondere für Pestizide und Arzneimittel. Durch Bindung der Wirkstoffe an das Adsorptionsmittel wird eine besonders gleichmäßige Abgabe der Wirkstoffe erreicht. Außerdem wird hierdurch die Verwendung von Pestiziden, die wegen ihrer extremen Toxizitäten, Instabilität oder anderen Eigenschaften nicht in reiner Form eingesetzt werden können, ermöglicht. Die adsorbierten Pestizide werden durch die Bindung stabilisiert und entfalten ihre Wirkung, soweit es sich nicht um ausgesprochene Kontaktgifte handelt, erst nach ihrer Desorption, die kontinuierlich, über eine längere Zeitspanne verläuft. In der adsorbierten Form bilden die Pestizide Pulver, wodurch ihre wirtschaftliche, gleichmäßige und gezielte Aufbringung begünstigt wird.

Die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel sind als Depotsubstanzen allerdings nur für solche Pestizide geeignet, die ohne chemische Veränderungen von ihnen gebunden und unter den Umweltbedingungen am Applikationsort wieder freigesetzt werden. Besonders gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel zur Formulierung von Phosphor(on)-säureestern.

Die charakteristischen Wirkungsweisen der verschiedenen erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel in ihrer Anwendung als Entgiftungsmittel bzw. Depotsubstanz werden durch die Tabellen 2 bis 5 erläutert.

Tabelle 2 demonstriert die Wirkung verschiedener Adsorptionsmittel auf die Bindung von S-Iost.

Tabelle 3 zeigt die Adsorption der in Tabelle 1 angegebenen aktuellen Kampfstoffe an universell

wirkenden Entgiftungsmitteln, bestehend aus mit Ag^+ -Kationen belegten Tonmineralien und Tonmineralien in der H-Form.

Tabelle 4 zeigt den Einfluß verschiedener Adsorptionsmittel auf die Bindung ausgewählter Phosphorsäureester.

Tabelle 5 zeigt außer der Geschwindigkeit der Adsorption auch die Aufnahmekapazität von mit Ag(I) - und Fe(III) -Kationen belegten Hectoriten als Beispiele erfindungsgemäßer Depotsubstanz für 19 pestizide Phosphorsäureester.

Bei den in den Tabellen 2 bis 4 wiedergegebenen Versuchen wurden die angegebenen Verbindungen (Gifte) mit den gewählten Adsorptionsmitteln im Gewichtsverhältnis 1 : 20 in einem Suspensionsmittel bei 22°C umgesetzt. Der Restgiftgehalt in der Lösungsphase wurde nach verschiedenen Einwirkungszeiten gaschromatographisch ermittelt. Bei den in Tabelle 5, Spalten 11 und 12 zusätzlich angeführten Kapazitätstests wurden die angegebenen Phosphorsäureester im Überschuß 24 Stunden bei 22°C auf Eisen- und Silber-Hectorite einwirken gelassen und dann die adsorbierten Giftmengen bestimmt.

Die Tabellen 2 bis 4 zeigen die hervorragende Wirkung der bevorzugten erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel. Außerdem erkennt man aus diesen Tabellen, daß beispielsweise gegen S-Lost wirksame Adsorptionsmittel gegenüber Phosphorsäureestern weniger aktiv sein können als umgekehrt. Zur Auswahl der bevorzugt eingesetzten erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel lassen die Tabellen folgende Schlüsse zu:

- 1) Die gewählten oberflächenaktiven Substanzen erhalten ihre besondere Aktivität erst durch die Oberflächenbelegung mit speziellen Kationen. Dies beweist bei den Reaktionen mit S-Lost, Tabelle 2, insbesondere ein Vergleich der Reaktionen Nr. 18, 19, 20 (Aufschlammungen von Silberverbindungen ohne oberflächenaktive Substanz) und Nr. 1, 10, 14 und 16 (unbehandelte oberflächenaktive Substanzen) gegenüber Nr. 3, 12, 15 und 17 (Ag(I)-belegte oberflächenaktive Substanzen).
- 2) Basische Gifte, wie N-Loste oder VX-Stoff, die sich in Oniumverbindungen überführen lassen, werden von schwermetallbelegten Adsorptionsmitteln nur in geringem Maße adsorbiert, jedoch von H-Tonen als Oniumkomplexe innerkristallin gespeichert, vgl. Tabelle 3, Reaktionen Nr. K2, K3, K6.
- 3) Gegenüber Phosphor(on)-säureestern verhalten sich oberflächenaktive Substanzen mit unterschiedlichen adsorbierten Schwermetallkationen als annähernd gleich wirksame Adsorptionsmittel, vgl. Tabellen 4 und 5.

Die in Tabelle 3 aufgeführten universellen Adsorptionsmittel bieten hervorragenden Schutz gegen verschiedene Kampfstoffe, wenn deren Zusammensetzung im Falle eines Angriffs nicht mehr rechtzeitig ermittelt werden kann. Sind jedoch spezielle Kampfstoffe oder Pestizide zu entgiften, kann man vorteilhafter oft auch mit billigeren Schwermetallkationen belegte Adsorptionsmittel oder reine H-Tone benutzen.

Die in Tabelle 5 aufgeführten pestiziden Phosphorsäureester werden im Gegensatz zu den chemisch weniger stabilen Kampfstoffen durch den Adsorptionsvorgang nicht angegriffen, sie lassen sich unzersetzt und quantitativ wieder eluieren.

2221031

Die Adsorptionsfähigkeit der erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel ist, wie bereits mehrfach erwähnt, nicht nur auf chemische Kampfstoffe und Pestizide beschränkt. Man kann die Adsorptionsmittel der Erfindung z.B. auch zur Entfernung von Mercaptanen aus Erdölprodukten sowie zur reversiblen Adsorption von speziellen Düngemitteln bzw. Pflanzenbehandlungsmitteln, Duftstoffen, Farbstoffen oder Arzneimitteln einsetzen. Ferner können in die Adsorptionsmittel der Erfindung katalytisch wirksame organische Verbindungen eingelagert werden. Schließlich können die Adsorptionsmittel zur selektiven Trennung, Isolierung und Konzentrierung von organischen Verbindungen in der analytischen und präparativen Technik eingesetzt werden.

Eine spezielle Klasse von oberflächenaktiven Substanzen, die sich für die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel eignen, sind die natürlichen oder synthetischen Zeolithe, vorzugsweise solche mit Porendurchmesser von mindestens 7\AA , insbesondere solche mit Porengrößen von 7 bis 10\AA . Diese Zeolithe adsorbieren beispielsweise auch die in Tabelle 1 aufgeführten Kampfstoffe sowie Pestizide.* Die Bedeutung von Adsorptionsmitteln auf Basis von Zeolithen als solche für Entgiftungszwecke ist allerdings durch den besonders lockeren Charakter der Adsorptionsbindung und durch die bevorzugte Adsorption konkurrierender Verbindungen, wie Wasser, eingeschränkt. Durch das Wasser wird auch die Desorption noch unzersetzter Giftanteile erleichtert. Durch den erfindungsgemäßen Einbau von Schwermetallkationen wird die Empfindlichkeit der Zeolithe gegenüber Wasser vermindert.

Die nachstehenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Die Beispiele 1 bis 3 beziehen sich auf die Herstellung von erfindungsgemäßen Adsorptionsmitteln. Das Beispiel 4 zeigt die hautentgiftende Wirkung der erfindungs-

* insbesondere solche auf Basis von Phosphor(on)-säureestern, die allerdings dabei gespalten werden.

gemäßen Adsorptionsmittel und die Beispiele 5 und 6 die Wasserentgiftung mit H-Tonen.

Beispiel 1

Zur Herstellung von H-Tonen wurde 100 g gereinigter natürlicher Montmorillonit mit 1000 ml 10%-iger wässriger Essigsäure 1 Stunde lang geschüttelt. Dieser Prozeß wurde 2mal mit frischer Essigsäure wiederholt. Die Suspension wurde dann zentrifugiert und der Rückstand zur Entfernung von Wasser und Säureresten 3mal mit Methanol digeriert. Der nach nochmaligem Zentrifugieren erhaltene Feststoff wurde im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet.

Beispiel 2

Zur Herstellung von Alumosilikat- oder Aluminiumsilikathydraten in der H-Form, insbesondere auch von Zeolithen, wurden 100 g Alumosilikat- bzw. Aluminiumsilikathydrat in 1000 ml einer 10%-igen wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid oder einem anderen Ammoniumsalz 30 min lang am Rückfluß gekocht. Nach Dekantation wurde dieser Vorgang 3mal mit frischer Ammoniumchlorid-Lösung wiederholt. Dann wurde die Suspension zentrifugiert und das erhaltene Produkt 24 Stunden auf 250° C erhitzt.

Beispiel 3

Zur Belegung von Trägermaterialien mit Schwermetallkationen wurden 1000 ml einer siedenden 4%-igen methanolischen Silbernitratlösung mit 100 g gereinigtem Montmorillonit versetzt. Die Suspension wurde 1 Stunde am Rückfluß gekocht und danach filtriert. Der Rückstand wurde 3mal mit heißem Methanol gewaschen und anschließend über Calciumchlorid getrocknet.

Bei Versuchen mit anderen Trägerstoffen bzw. mit anderen Schwermetallkationen wurde analog verfahren, vorzugsweise

ebenfalls unter Verwendung nicht-wässriger Lösungsmittel.

Beispiel 4

Es wird die hautentgiftende Wirkung von mit Ag^+ -Kationen belegtem Hectorit gegenüber S-Lost als Testgift beschrieben.

Tierversuche

Als Versuchstiere dienten 380 ± 50 g schwere, männliche Albino-Meerschweinchen aus konventioneller Zucht. Der Versuch umfaßte 5 Gruppen mit je 10 Tieren.

Gruppen N: unbehandelte Tiere

Gruppe I: 5 mg S-Lost wurden im Bereich der regio xiphoidea auf die enthaarte Bauchhaut abgestreift und sofort mit einer ca. 2 bis 3 mm dicken Schicht von Ag(I) -belegtem Hectorit als Entgiftungspuder bedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute wurde der Puder mit 2 trockenen Zellstofftupfern entfernt.

Gruppe II: Hier wurde die vorgesehene Kontaminationsstelle zunächst mit einer 2 bis 3 mm dicken Schicht des Entgiftungspuders versehen und anschließend mit 5 mg S-Lost begiftet. Nach einer Minute wurde der Puder wie bei Gruppe I beschrieben entfernt.

Gruppe III: Bei dieser Gruppe wurden 5 mg auf die Bauchhaut abgestreiftes S-Lost ohne Verwendung eines Entgiftungsmittels nach einer Minute Einwirkungszeit mit 2 trockenen Zellstofftupfern entfernt.

Gruppe IV: Hier wurde wie bei Gruppe III verfahren, das Gift wurde jedoch nicht entfernt.

Ergebnisse:

- a) Hautfaltendicken-Messungen: Die Hautfaltendicken-Messungen sind aus der Abbildung 1 ersichtlich.

Erwartungsgemäß war die Hautdickenzunahme als Kriterium der jeweiligen Hautschädigung nach der Lost-Dauereinwirkung am größten (Gruppe IV).

Eine erheblich schwächere Reaktion wurde durch Abtupfen des Kampfstoffes erreicht (Gruppe III).

Bei den mit dem Hautentgiftungspuder behandelten Gruppen (I, II) kam es gegenüber den Normalwerten (N) nach 8 Stunden zu einem geringgradigen Anstieg.

- b) Pathologisch-anatomische Veränderungen:

Bei Gruppe I zeigte sich nach 8 Stunden ein mäßiges Erythrem (Hautrötung) und ein geringgradiges Ödem, das nach 24 Stunden abgeklungen war.

Bei Gruppe II traten die gleichen Hautreaktionen wie bei I auf, die Veränderungen beschränkten sich jedoch auf die unmittelbaren Kontaminationsstellen.

Gruppe III: 8 Stunden nach der Kontamination zeigten sich starke Erythreme sowie mittelgradige Ödeme mit Ausbreitungstendenz. Betroffener Hautbezirk blaß-geblich verfärbt

und von hyperämischem Ring umschlossen. Nach 2 Tagen pfenniggrößer Nekrosebezirk.

Gruppe IV: Nach wenigen Stunden hochgradiges Ödem über gesamte Bauchseite. Nach 12 Stunden senkte sich das Zentrum ein und verfärbte sich blau-rot. Es bilden sich Nekrosebezirke von der Größe eines Fünfmärkstüekes.

Beispiel 5

30 ppm VX-Stoff wurden in 1 Liter Wasser gelöst. Nach Zugabe von 2 g H-Montmorillonit wurde die erhaltene Suspension durch Einleiten eines Stickstoff-Gasstromes 30 min durchgemischt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde analysiert. Ergebnis: Restgiftgehalt 4,2 ppm VX-Stoff.

Beispiel 6

Der in Beispiel 5 beschriebene Versuch wurde mit 20 ppm BZ-Stoff an Stelle von VX-Stoff wiederholt. Ergebnis: Restgiftgehalt 0,14 ppm BZ-Stoff nach 30 min.

Nach der herkömmlichen Methode wurden die in den Beispielen 5 und 6 beschriebenen Entgiftungsreaktionen üblicherweise durch aufeinanderfolgende Behandlungen mit Chlorkalk und Aktivkohle erreicht, wobei eine sorgfältige Einstellung vorgeschriebener p_H -Werte erforderlich war. Der Einsatz von Puffern ist bei Verwendung der erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel nicht erforderlich, und die damit gereinigten Wässer bleiben im Gegenstaz zu der Chlorkalk-Behandlung auch geschmacklich neutral.

2221031

Tabelle 1

Aktuelle chemische Kampfstoffe

Kurzname	Chemische Bezeichnung
S-Lost	2,2'-Dichlordiäthylsulfid
N-Loste	z.B. N-Methyl-2,2'-dichlordiäthylamin 2,2',2'''-Trichlortriäthylamin
Tabun, GA	Dimethylaminocyanphosphorsäureäthylester
Sarin, GB	Methylfluorphosphonsäureisopropylester
VX-Stoff	Äthyl-S-Dimethylaminoäthylmethylphosphonothiolat
BZ-Stoff	Formel geheim, wahrscheinlich Phenylglykolester eines Aminoalkohols, z.B. von 3-Chinuclidinium- hydroxyd, vgl. WHO-Report "Health Aspects of Chemical and Biological Weapons" Genf 1970

309846/1007

Tabelle 2

Entgiftung von S-108 an verschiedenen Adsorptionsmitteln in n-Hexan als Suspensionsmittel

No.	Entgiftungsmittel Träger	Aktivator	Restgiftgehalt in % nach Minuten					
			0,5	1	2	4	6	15
1	Montmorillonit	-	99,4	93,7	-	93,7	-	90,5
2	"	H ⁺	-	85,8	66,3	-	42,5	27,5
3	"	Ag ⁺	16,1	3,5	0,9	0,5	0,4	>0,1
4	"	Pb ²⁺	-	60,6	-	-	52,3	38,3
5	"	Cu ²⁺	-	87,1	80,0	75,0	73,0	-
6	"	Mn ²⁺	-	-	86,4	74,0	-	-
7	"	Cr ³⁺	-	-	70,3	-	60,5	48,0
8	"	Tl ⁺	-	-	6,5	4,0	-	1,5
9	"	V ³⁺	-	-	88,8	86,3	-	-
10	Hectorit	-	96,0	96,0	92,0	-	-	92,0
11	"	H ⁺	77,2	68,5	63,1	61,8	61,2	49,9
12	"	Ag ⁺	1,8	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4
13	"	Pb ²⁺	77,0	77,0	-	-	-	63,0

Fortsetzung von Tabelle 2

No.	Entgiftungsmittel		Restgiftgehalt in % nach Minuten							
	Träger	Aktivator	0,5	1	2	4	6	8	15	
14	Kaolinit	-	-	85,2	-	80,9	-	-	81,3	
15	"	Ag ⁺	-	30,5	-	22,4	-	-	17,4	
16	Al ₂ O ₃ (Fasertonerde)	-	-	86,5	-	84,9	-	-	83,1	
17	"	Ag ⁺	-	13,7	-	12,1	-	-	12,0	
18	AgCl	-	} keine Adsorption							
19	AgNO ₃	-								
20	Ag ₂ O	-								

keine Adsorption

2221031

Tabelle 3

Entgiftung von Kampfstoffen an mit Ag^+ - und H^+ -Kationen belegten Smectiten

No.	Kampfstoff	Suspensions- mittel	Entgiftungs- mittel	Prozent				Restgift nach Sekunden			
				10	30	60	120	240	120	240	240
K1	S-Iost	n-Hexan	Ag^+ -Hectorit	-	1,8	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
K2	N-Methyl-2, 2'-dichlor- diäthylamin	Methanol	H^+ -Hectorit	16,1	2,68	2,15	1,83	0,52	1,83	0,52	0,52
K3	2,2'2''-Tri- chlortriäthyl- amin	n-Hexan	H^+ -Hectorit	14,3	3,58	3,01	3,01	0,05	3,01	0,05	0,05
K3a	2,2'2''-Tri- chlortriäthyl- amin	n-Hexan	Ag^+ -Montmorillo- nit	20	5	3,5	3,2	20,01	3,2	20,01	20,01
K4	Tabun	n-Hexan	Ag^+ -Hectorit	2,41	1,20	0,98	0,82	0,72	0,82	0,72	0,72
K5	Sarin	n-Hexan	Ag^+ -Hectorit	6,34	2,30	1,27	0,52	0,46	0,52	0,46	0,46
K6	VX-Stoff	CCl_4	H^+ -Hectorit	2,16	0,18	0,10	0,06	0,02	0,06	0,02	0,02

2221031

309846/1007

2001/97860E

Tabolle 4

Adsorption von pestiziden Phosphorsäureestern an verschiedenen Adsorptionsmitteln

Nr.	Adsorptionsmittel		Phosphorsäure- ester	Suspensions- mittel	Restgiftgehalt in % nach Minuten						
	Träger	Aktivator			0,25	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	15,0
1	Hectorit	Ag ⁺	DDVP (1)	n-Hexan	13,4	7,5	4,9	3,3	2,4	2,1	1,7
2	Montmorillonit	Pb ²⁺	Metasystox (2)	n-Hexan	27,5	19,3	10,4	6,3	3,8	2,7	1,8
3	"	Sn ²⁺	"	n-Hexan	11,1	9,9	10,6	10,5	10,5	-	10,2
4	"	Zn ²⁺	"	n-Hexan	8,4	-	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
5	"	Ni ²⁺	"	n-Hexan	33,7	29,1	22,1	-	21,5	-	18,8
6	"	Co ²⁺	"	n-Hexan	24,4	18,3	15,6	14,2	13,7	-	11,9
7	"	Fe ³⁺	"	n-Hexan	57,5	49,5	34,0	19,2	6,7	2,0	1,0
8	"	Hg ²⁺	"	n-Hexan	65,2	54,6	34,3	16,5	8,8	6,7	2,2
9	"	Cd ²⁺	"	n-Hexan	16,0	12,6	11,3	-	9,2	-	8,9
10	"	Cu ²⁺	"	n-Hexan	49,7	40,3	27,4	15,6	8,2	2,2	1,8
11	"	Zn ²⁺	DDVP	n-Hexan	29,7	25,6	24,7	15,9	-	-	13,8
12	"	H ⁺	Metasystox-i (2a)	Äthanol	-	-	63,0	62,1	-	40,0	37,6
13	Rotschlamm	-	Metasystox	n-Hexan	keine Adsorption						
14	Kieselgur	-	Rogor (3)	Aceton							
15	Kieselgel 40	-	Rogor	Aceton							
16	Kieselgel 1000	-	Rogor	Aceton							

2221031

2221031

Tabelle 5

Adsorptionsgeschwindigkeit von insektiziden Phosphorsäureestern an einen Ag^+ -beladenen Hectorit mit 5,3% Ag und Adsorptionskapazität an dem gleichen Adsorptionsmittel sowie an einem Fe^{3+} -beladenen Hectorit mit 2,3% Fe^{3+}

2221031

No.	Phosphorsäure- ester	Suspensions- mittel	Restgiftgehalt in % nach Minuten					g Ester/100 g Adsorptions- mittel	Adsorptionskapazität Ag ⁺ -Hectorit	Adsorptionskapazität Fe ³⁺ -Hectorit
			0,25	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0		
1	DPP (4)	n-Hexan	13,6	9,2	6,4	-	5,7	-	14	21
2	DDVP (1)	"	13,4	7,5	4,9	3,3	2,4	2,1	14	38
3	SK1/22 (5)	"	20,3	<0,1	-	-	-	-	29	10
4	41/157 (6)	"	5,2	0,5	0,2	0,1	-	-	38	35
5	63/105 (7)	"	5,4	1,3	0,8	0,6	0,4	0,4	27	3
6	Metasystox (2)	"	0,7	<0,1	-	-	-	-	37	40
7	Lebaycid (8)	Aceton	13,6	9,0	3,4	1,0	0,7	0,6	16	-
8	Dimefox (9)	n-Hexan	1,8	1,0	0,3	0,2	0,1	-	30	28
9	Systox (10)	"	-	65,8	36,0	1,1	-	-	21	11
10	Disystox (11)	"	85,8	81,4	69,8	52,0	16,4	0,2	27	15
11	Rogor (3)	Aceton	4,9	3,4	2,8	1,9	1,9	1,8	13	8
12	Sulfotepp (12)	"	0,8	0,4	0,3	-	-	-	15	-
13	Parathion (13)	n-Hexan	84,6	77,1	60,4	31,6	0,4	<0,1	17	19
14	Folithion (14)	"	83,3	70,3	55,4	26,4	<0,1	-	29	18
15	Paraaxon (15)	"	54,9	29,9	5,6	1,2	0,5	-	27	4
16	Metasystox-i (2a)	Aceton	47,1	38,6	27,3	10,6	1,0	0,5	25	32
17	Thimet (16)	n-Hexan	81,3	60,2	47,1	29,7	15,8	10,0	13	11
18	Triethion (17)	Aceton	21,0	15,9	14,3	10,2	5,0	2,1	20	-
19	Ompa (18)	n-Hexan	58,0	4,7	<0,1	-	-	-	-	-

309846/1007

Die in den Tabellen 4 und 5 gebrauchten Kurzbezeichnungen
haben die folgenden Bedeutungen

- (1) Dimethyldichlorvinylphosphat
- (2) O,O-Dimethyl-S-2-(Äthylmercapto)-Äthylthiophosphat
- (2a) Thiolform von (2) (30 % Thiol- und 70 % Thionoform)
- (3) O,O-Dimethyldithiophosphoryl-N-monomethylacetamid
- (4) Diisopropylfluorphosphat
- (5) O,O-Diäthyl-O-(p-nitrophenyl)-thionothiolphosphat
- (6) Äthyl-phosphonsäure-O-Äthyl-O-p-nitrophenylester
- (7) O,O-Diäthyl-O-phenyl-phosphat
- (8) O,O-Dimethyl-O-(4-methylmercapto-3methylphenyl)-thiono-phosphat
- (9) Fluorphosphorsäuredimethylamid
- (10) Diäthylmercaptoäthylthiophosphat
- (11) $(C_2H_5O)_2P(S)S.CH_2CH_2SC_2H_5$
- (12) Schädlingsbekämpfungsmittel (freie Bezeichnung), z.B. Bladafum (enthält Tetraäthylthiopyrophosphat)
- (13) Freie Kurzbezeichnung für Verbindung, die E605 entspricht (Ullmann Bd. 13, Seite 585/590)
- (14) O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-thionophosphat
- (15) Diäthyl-p-nitrophenylphosphat
- (16) Diäthyl-S-isopropylmercaptaldithiophosphat
- (17) p-Chlorphenylthiomethylester der O,O-Diäthylthiophosphorsäure
- (18) Derivate des Octamethylphosphorsäuretetramids

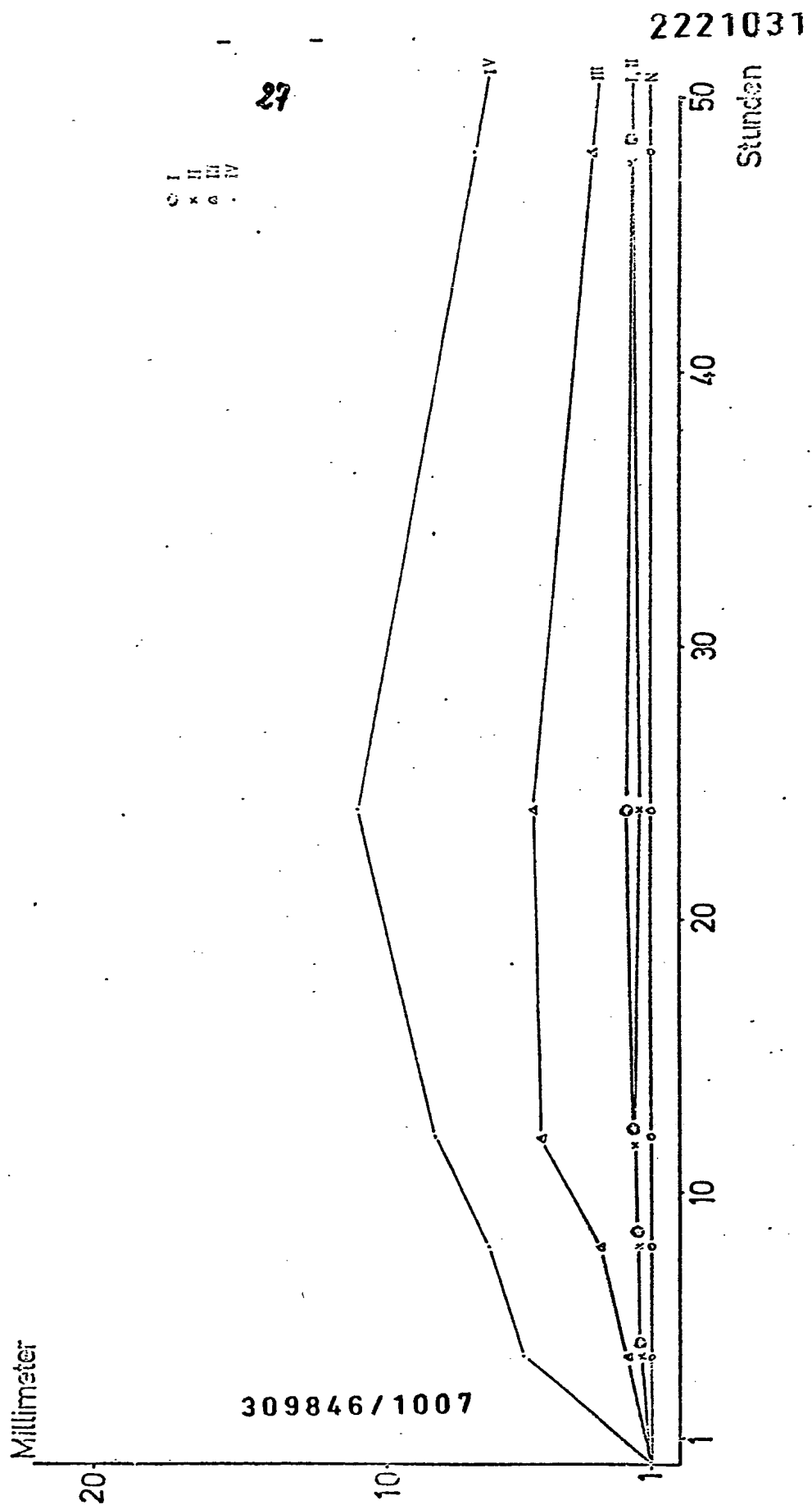
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Adsorptionsmittel, enthaltend als oberflächenaktive Substanz aktivierte Tonerde und/oder mindestens ein natürliches und/oder synthetisches Alumosilikat- und/oder Aluminiumsilikathydrat und/oder anderes Tonmaterial sowie gegebenenfalls übliche Verdünnungsmittel, Lösungsvermittler und/oder sonstige Hilfsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktive Substanz Protonen und/oder gleiche oder verschiedene Schwermetallkationen in eingebauter und/oder adsorbierter Form enthält.
2. Adsorptionsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktive Substanz ein Tonmineral, vorzugsweise ein Smectit, Beidellit, Vermikulit, Illit, Kaolinit oder Hectorit, ist.
3. Adsorptionsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktive Substanz aktivierte Tonerde ist.
4. Adsorptionsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktive Substanz ein natürlicher oder synthetischer Zeolith mit einem Porendurchmesser von mindestens 7\AA ist.
5. Adsorptionsmittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die adsorbierten Schwermetallkationen Ag(I)-, Cu(II)-, Zn(II)-, Cd(II)-, Tl(I)-, Sn(II)-, Pb(II)-, Fe(III)-, Co(II)-, Ni(II)-, V(III)-, Cr(III)-, Hg(II)- und/oder Mn(II)-Kationen, vorzugsweise Silber- oder Eisenkationen, sind.

6. Adsorptionsmittel nach Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die austauschfähigen Kationen der oberflächenaktiven Substanz weitgehend durch Protonen ersetzt sind.
7. Adsorptionsmittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mischung aus (a) Alumosilikat- oder Aluminiumsilikathydraten oder anderen Tonmineralien in der H-Form und (b) mit Schwermetallkationen, vorzugsweise Ag(I)-Ionen belegten Alumosilikat- oder Aluminiumsilikathydraten oder anderen Tonmineralien oder mit solchen Schwermetallkationen belegter aktivierter Tonerde darstellen.
8. Adsorptionsmittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Hauptsache aus H-Tonen bestehen, wobei nur die Oberfläche der Kristallite mit Schwermetallkationen, vorzugsweise Ag(I)-Ionen, belegt ist.
9. Verfahren zur Herstellung der Adsorptionsmittel nach Anspruch 1 bis 5 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Belegung mit Schwermetallkationen durch eine Behandlung mit wässrigen oder nicht-wässrigen Lösungen von Salzen dieser Schwermetallkationen erfolgt, gegebenenfalls nur an den äußeren Oberflächen der oberflächenaktiven Substanz.
10. Verfahren zur Herstellung der Adsorptionsmittel nach Anspruch 1, 2, 4 bis 6 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Austausch der natürlichen Gegenkationen von Alumosilikat- oder Aluminiumsilikathydraten oder anderen Tonmineralien gegen Protonen durch eine wiederholte Behandlung mit Säurelösungen oder eine Behandlung mit

26
Leerseite

Abbildung 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINE OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.